

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

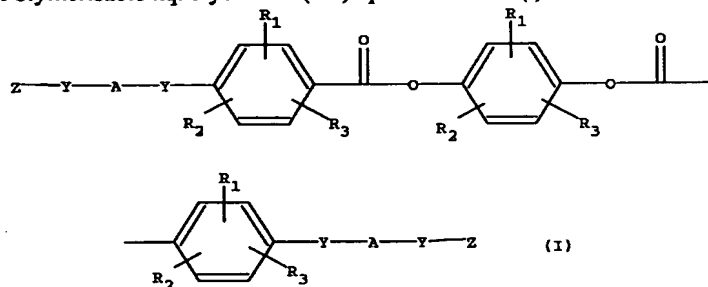


INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C09K 9/38</b>		<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 95/24454</b>
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	14. September 1995 (14.09.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP95/00707</b>		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 27. Februar 1995 (27.02.95)			
(30) Prioritätsdaten: P 44 08 171.5      11. März 1994 (11.03.94)      DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse 1, D-67227 Frankenthal (DE). ETZBACH, Karl-Heinz [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 46, D-67227 Frankenthal (DE). DELAVIER, Paul [DE/DE]; Mundenheimer Strasse 148, D-67061 Ludwigshafen (DE). MEYER, Frank [DE/DE]; Karlstrasse 13, D-67063 Lud- wigshafen (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(54) Title: NOVEL POLYMERISABLE LIQUID-CRYSTALLINE COMPOUNDS			
(54) Bezeichnung: NEUE POLYMERISIERBARE FLÜSSIGKRISTALLINE VERBINDUNGEN			
(57) Abstract			
<p>The invention concerns mixtures of liquid-crystalline compounds containing at least two different substances of general formula (I) in which the radicals Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup>, independently of one another, mean a polymerisable group, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, independently of one another, mean a direct bond, -O-, -COO-, -OCO- or -S-, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, independently of one another, mean a spacer, and R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> mean conventional substituents. The invention further concerns novel compounds of the given formula, in which at least two of the radicals Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup>, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, A<sup>1</sup> or A<sup>2</sup> do not correspond. The mixtures and compounds according to the invention are suitable, inter alia, as a base material for colouring effect and piezo materials, preferably in chirally doped form.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Die Erfindung betrifft Mischungen flüssigkristalliner Verbindungen, die mindestens zwei verschiedene Substanzen der allgemeinen Formel (I) enthalten, in der die Reste Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> unabhängig voneinander eine polymerisierbare Gruppe, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander eine direkte Bindung, -O-, -COO-, -OCO- oder -S-, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> unabhängig voneinander einen Spacer und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> übliche Substituenten bedeuten sowie neue Verbindungen der angegebenen Formel, bei denen mindestens zwei der Reste Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup>, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, A<sup>1</sup> oder A<sup>2</sup> nicht übereinstimmen. Die erfindungsgemäßen Mischungen und Verbindungen eignen sich u.a. als Basismaterial für Farbeffekt- und Piezomaterialien, vorzugsweise in chiral dotierter Form.</p>			

95-321443/42 A41 E14 L03 BADI 94.03.11  
 BASF AG \*DE 4408170-A1  
 94.03.11 94DE-4408170 (95.09.14) C07C 69/92, 69/54, C08F 220/30,  
 C09J 157/10, C09K 19/20, 19/38, 19/56, G02F 1/13, 1/1337, G09F 9/35  
 New polymerisable liquid crystalline cpds. - comprises subst. bis-  
 benzoyloxy-benzene derivs. with polymerisable unsatd. end gps.  
 C95-142835  
 Addnl. Data: DELA VIER P, ETZBACH K, MEYER F, SIEMENSMEYER K

Polymerisable liq. crystalline (LC) cpd. of formula (I) are new.



A(1-C, 1-C1, 1-C2, 1-C3, 10-A15A, 10-A15E, 10-B1C, 10-D1C, 10-D3, 10-E2A, 10-G2A1) L(3-D1D1)

In (I):

Z = CH<sub>2</sub>=CHCl-, CH<sub>2</sub>=CMe- or styryl;

Y = direct bond, -O-, -COO-, -OCO- or -S-;

A = 5-30C spacer gp. in which every third C atom may be replaced by O, S, NH, NMe or COO; and

R<sub>1</sub>-R<sub>3</sub> = H, 1-20C alkyl, alkoxy, alkoxy carbonyl, monoalkylaminocarbonyl, alkylcarbonyloxy or alkylcarbonylamino, formyl, F, Cl, Br, CN, OH or nitro.

#### MORE SPECIFICALLY

In (I):

Y = direct bond, -O-, -COO- or -OCO-; A = 5-20C alkylene, opt. with every third C atom replaced by ether O or ester gps.; and

R<sub>1</sub>-R<sub>3</sub> = H, 1-15C alkyl or alkoxy, etc. (see above), formyl, F, Cl, Br, CN, OH or nitro, pref. H, Me, Et, 8-15C alkyl, OMe, OEt, 8-15C alkoxy, methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, 8-15C alkoxy carbonyl, formyl, acetyl, 8-15C alkylcarbonyl, F, Cl, Br, CN, acetoxy, OH or nitro, esp. pref. H, Me, Et, OMe, OEt, methoxycarbonyl, formyl, acetyl, F, Cl, Br, CN, acetoxy, OH or nitro.

|DE 4408170-A+

#### USE

Used as orientation layers in LC materials, photocrosslinkable adhesives, monomers for prodn. of LC polymers, base materials for the prodn. of chirally dopable polymerisable LC systems, matrix monomers for polymeric dispersed displays, base materials for polymerisable LC materials for optical components, and for the prodn. of cholesteric LC dyes (claimed).

#### ADVANTAGE

The cpds. provide new, polymerisable LC materials with a wide nematic phase range and clearing pts. below 120°C, which can be processed at temps. below 120°C.

#### EXAMPLE

A mixt. of 166 g ethyl 4-hydroxybenzoate, 150 g 1-chloro-6-hydroxyhexane, 150 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 6 g KI and 400 ml DMF was stirred for 5 hrs. at 80-90°C and worked up by pptn. in water and recrystallisation from cyclohexane to give 201 g (75.5%) ethyl 4-(4'-hydroxyhexyloxy)-benzoate (IIA).

A mixt. of 199 g (IIA), 56 g KOH and 1 l ethanol was refluxed for 4 hrs. and worked up by acidification with HCl and recrystallisation from toluene/ethanol (4/1) to give 165 g (92%) of the corresp. acid (IIB).

A mixt. of 160 g (IIB), 108 g acrylic acid, 5 g p-toluenesulphonic acid and 900 ml toluene was refluxed until distn. of water ceased, and worked up by pptn. in water and recrystallisation from ethanol to give 182 g (92%) 4-(4'-chloroacryloxyhexyloxy)-benzoic acid, 180 g of which was then converted into the acid chloride (IIC) (189 g) by stirring overnight with 700 ml oxalyl chloride and 1 ml DMF.

A soln. of 72.2 g (IIC) in 100 ml toluene was added slowly to a soln. of 11.4 g hydroquinone in 100 ml pyridine, then the mixt. was heated at 60°C for 4 hrs. and worked up to give 54.1 g (82%) bis-1,4-(4'-(4'-chloroacryloxyhexyloxy)-benzoyloxy)-benzene (I).

The prod. had crystalline/nematic and nematic/isotropic transitions at 86 and 104°C respectively. (JT)  
 (12pp1712DwgNo.0/0)

|DE 4408170-A

**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C09K 19/20, 19/38</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 95/24455</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. September 1995 (14.09.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/00693		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 25. Februar 1995 (25.02.95)			
(30) Prioritätsdaten: P 44 08 170.7 11. März 1994 (11.03.94) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DELAVIER, Paul [DE/DE]; Mundenheimer Strasse 148, D-67061 Ludwigshafen (DE). ETZBACH, Karl-Heinz [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 46, D-67227 Frankenthal (DE). MEYER, Frank [DE/DE]; Karlstrasse 13, D-67063 Ludwigshafen (DE). SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse 1, D-67227 Frankenthal (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(54) Title: NOVEL POLYMERIZABLE LIQUID-CRYSTALLINE COMPOUNDS			
(54) Bezeichnung: NEUE POLYMERISIERBARE FLÜSSIGKRISTALLINE VERBINDUNGEN			
(57) Abstract			
<p>The invention concerns polymerisable, liquid-crystalline compounds of general formula (I) in which the Z radicals, independently of one another, mean a polymerisable group having the structure CH<sub>2</sub>=CCl-, CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)- or styryl; the Y radicals, independently of one another, mean a direct bond, -O-, -COO-, -OCO- or -S-; the A radicals, independently of one another, mean a spacer having 5 to 30 carbon atoms in which every third carbon atom can be replaced by O, S, NH, N(CH<sub>3</sub>) or COO; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup>, independently of one another, mean conventional substituents. The compounds of the invention are suitable, inter alia, for preparing colouring agents ordered as cholesteric liquid crystals.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Die Erfindung betrifft polymerisierbare, flüssigkristalline Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in der die Reste Z unabhängig voneinander eine polymerisierbare Gruppe der Struktur CH<sub>2</sub>=CCl-, CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)- oder Styryl, Y unabhängig voneinander eine direkte Bindung, -O-, -COO-, -OCO- oder -S-, A unabhängig voneinander einen Spacer mit 5 bis 30 C-Atomen, in denen jedes dritte C-Atom durch O, S, NH, N(CH<sub>3</sub>) oder COO ersetzt sein kann und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> übliche Substituenten bedeuten. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich u.a. zur Herstellung cholesterisch flüssigkristallin geordneter Farbmittel.</p>			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

## Neue polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen

## Beschreibung

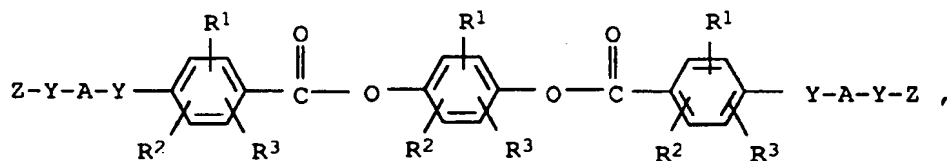
- 5 Wie für formanisotrope Medien bekannt, können beim Erwärmen flüssigkristalline Phasen, sogenannte Mesophasen, auftreten. Die einzelnen Phasen unterscheiden sich durch die räumliche Anordnung der Molekülschwerpunkte einerseits sowie durch die Molekülanordnung hinsichtlich der Längsachsen andererseits (G.W. Gray, P.A. Winsor, Liquid Crystals and Plastic Crystals, Ellis Horwood Limited, Chichester 1974). Die nematisch flüssigkristalline Phase zeichnet sich dadurch aus, daß lediglich eine Orientierungsfernordnung durch Parallellagerung der Moleküllängsachsen existiert.
- 10 Unter der Voraussetzung, daß die die nematische Phase aufbauenden Moleküle chiral sind, entsteht eine sogenannte cholesterische Phase, bei der die Längsachsen der Moleküle eine zu ihnen senkrechte, helixartige Überstruktur ausbilden (H. Baessler, Festkörperprobleme XI, 1971). Der chirale Molekülteil kann sowohl
- 15 im flüssigkristallinen Molekül selbst vorhanden sein als auch als Dotierstoff zur nematischen Phase gegeben werden, wobei die cholesterische Phase induziert wird. Dieses Phänomen wurde zuerst an Cholesterolderivaten untersucht (z.B. H. Baessler, M.M. Labes, J. Chem. Phys., 52, 631 (1970); H. Baessler, T.M. Laronge, M.M. Labes, J. Chem. Phys., 51 799 (1969); H. Finkelmann, H. Stegemeyer, Z. Naturforschg. 28a, 799 (1973); H. Stegemeyer, K.J. Mainusch, Naturwiss., 58, 599 (1971), H. Finkelmann, H. Stegemeyer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 869 (1974)).
- 20 Die cholesterische Phase hat bemerkenswerte optische Eigenschaften: eine hohe optische Rotation sowie einen ausgeprägten Zirkulardichroismus, der durch Selektivreflexion von zirkular polarisiertem Licht innerhalb der cholesterischen Schicht entsteht. Die je nach Blickwinkel unterschiedlich erscheinenden
- 25 Farben sind abhängig von der Ganghöhe der helixartigen Überstruktur, die ihrerseits vom Verdrillungsvermögen der chiralen Komponente abhängt. Dabei kann insbesondere durch Änderung der Konzentration eines chiralen Dotierstoffes die Ganghöhe und damit der Wellenlängenbereich des selektiv reflektierten Lichtes einer
- 30 cholesterischen Schicht variiert werden. Solche cholesterischen Systeme bieten für eine praktische Anwendung interessante Möglichkeiten. So kann durch Einbau chiraler Molekülteile in mesogene Acrylsäureester und Orientierung in der cholesterischen Phase, z.B. nach der Photovernetzung, ein stabiles, farbiges
- 35 Netzwerk hergestellt werden, dessen Konzentration an chiraler Komponente dann aber nicht mehr verändert werden kann (G. Galli, M. Laus, A. Angelon, Makromol. Chemie, 187, 289 (1986)). Durch

- Zumischen von nichtvernetzbaaren chiralen Verbindungen zu nematischen Acrylsäureestern kann durch Photovernetzung ein farbiges Polymer hergestellt werden, welches noch hohe Anteile löslicher Komponenten enthält (I. Heyndricks, D.J. Broer, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 203, 113 (1991)). Weiterhin kann durch statistische Hydrosilylierung von Gemischen aus Cholesterolderivaten und acrylat-haltigen Mesogenen mit definierten zyklischen Siloxanen und anschließende Photopolymerisation ein cholesterisches Netzwerk gewonnen werden, bei dem die chirale Komponente einen Anteil von **5** bis zu 50 % an dem eingesetzten Material haben kann; diese Polymerisate enthalten jedoch noch deutliche Mengen löslicher Anteile (F.H. Kreuzer, R. Maurer, Ch. Müller-Rees, J. Stohrer, Vortrag Nr. 7, 22. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg, 1993).
- 10**
- 15** In der Anmeldung DE-OS-35 35 547 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem eine Mischung cholesterolhaltiger Monoacrylate über eine Photovernetzung zu cholesterischen Schichten verarbeitet werden kann. Allerdings beträgt der Gesamtanteil der chiralen Komponente **20** in der Mischung ca. 94 %. Als reines Seitenkettenpolymer ist ein solches Material zwar mechanisch nicht sehr stabil, eine Erhöhung der Stabilität kann aber durch hochvernetzende Verdünnungsmittel erreicht werden.
- 25** Neben oben beschriebenen nematischen und cholesterischen Netzwerken sind auch smektische Netzwerke bekannt, welche insbesondere durch Photopolymerisation/Photovernetzung von smektisch flüssigkristallinen Materialien in der smektisch flüssigkristallinen Phase hergestellt werden. Die hierfür verwendeten **30** Materialien sind in der Regel symmetrische, flüssigkristalline Bisacrylate, wie sie z.B. D.J. Broer und R.A.M. Hikmet, Makromol. Chem., 190, 3201-3215 (1989) beschrieben haben. Diese Materialien weisen aber sehr hohe Klärtemperaturen von > 120°C auf, so daß die Gefahr einer thermischen Polymerisation gegeben ist. Durch **35** Zumischen chiraler Materialien können beim Vorliegen einer S<sub>c</sub>-Phase piezoelektrische Eigenschaften erzielt werden (R.A.M. Hikmet, Macromolecules 25, S. 5759, 1992).
- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Herstellung neuer **40** polymerisierbarer nematisch flüssigkristalliner Materialien, die allein oder in Mischungen mit anderen polymerisierbaren nematischen Flüssigkristallen breite nematische Phasenbereiche und Klärtemperaturen unterhalb 120°C aufweisen oder induzieren und die unterhalb von 120°C verarbeitet werden können.
- 45**

## 3

Die Erfindung betrifft daher polymerisierbare, flüssigkristalline Verbindungen der allgemeinen Formel I

5



10

in der die Reste

- 15 Z unabhängig voneinander eine polymerisierbare Gruppe der Struktur  $\text{CH}_2=\text{CCl}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$  oder Styryl,
- Y unabhängig voneinander eine direkte Bindung,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OCO}-$  oder  $-\text{S}-$ ,
- 20 A unabhängig voneinander einen Spacer mit 5 bis 30 C-Atomen, in denen jedes dritte C-Atom durch O, S, NH,  $\text{N}(\text{CH}_3)$  oder COO ersetzt sein kann und
- 25  $\text{R}^1, \text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkoxy,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkoxy-carbonyl,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Monoalkylaminocarbonyl, Formyl,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkylcarbonyl, Fluor, Chlor, Brom, Cyan,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkylcarbonyloxy,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkylcarbo-
- 30 nylamino, Hydroxy oder Nitro bedeuten.

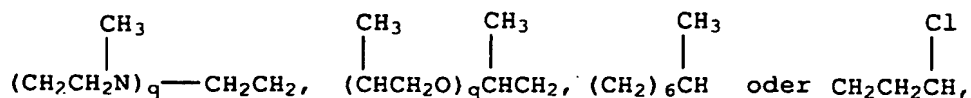
Die Polymerisation der Gruppen Z wird vorzugsweise photochemisch initiiert. Bevorzugt sind für Z  $\text{CH}_2=\text{CCl}-$  und  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ .

- 35 Für Y sind neben einer direkten Bindung insbesondere Ether- und Estergruppen zu nennen.

Als Spacer A können alle für diesen Zweck bekannten Gruppen verwendet werden. Üblicherweise sind die Spacer über Ester-

- 40 oder Ethergruppen oder eine direkte Bindung mit Z verknüpft. Die Spacer enthalten in der Regel 5 bis 30, vorzugsweise 5 bis 12 C-Atome und können in der Kette z.B. durch O, S, NH oder  $\text{NCH}_3$  unterbrochen unterbrochen sein. Als Substituenten für die Spacer-kette kommen dabei noch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl oder
- 45 Ethyl in Betracht. Repräsentative Spacer sind beispielsweise  $(\text{CH}_2)_p$ ,  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_q\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_q\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,

4



- 5 wobei q 1 bis 3 und  
und p 5 bis 20, vorzugsweise 5 bis 12, sind.

Die Substituenten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> können Wasserstoff oder die ange-  
gebenen Reste sein. Bevorzugt sind solche Reste, die die Ausbil-  
10 dung von smektischen Phasen unterdrücken und die von nematischen  
Phasen fördern. Vorzugsweise ist einer der R-Reste Wasserstoff.  
Von den genannten Substituenten sind Chlor, Brom, Cyan, Fluor,  
Hydroxy, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl, Formyl,  
Acetyl und Acetoxy sowie längerkettige mit  $\geq 8$  C-Atomen bevor-  
15 zugt.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel I erfolgt nach an  
sich bekannten Methoden. Einzelheiten zur Herstellung können den  
Beispielen entnommen werden, in denen sich Angaben über Teile und  
20 Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht beziehen.  
Die Verbindungen der Formel I sind flüssigkristallin und können  
in Abhängigkeit von der Struktur smektische oder nematische  
Phasen ausbilden. Sie sind für alle Zwecke geeignet, bei denen  
man üblicherweise flüssigkristalline Verbindungen verwendet.

25 Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen allein, in Mischungen  
untereinander oder gemischt mit anderen flüssigkristallinen  
Verbindungen Phasenstrukturen wie niedermolekulare Flüssigkri-  
stalle auf, lassen sich jedoch durch radikalische oder ionische  
30 Polymerisationsverfahren, welche durch eine photochemische Reak-  
tion gestartet werden können, in hochvernetzte Polymere mit ein-  
gefrorener flüssigkristalliner Ordnungsstruktur überführen.

Zur Einstellung gewünschter Eigenschaften kann es zweckmäßig  
35 sein, Mischungen von Verbindungen der Formel I oder Mischungen  
mit anderen Flüssigkristallen oder auch nicht flüssigkristallinen  
Verbindungen zu verwenden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich insbesondere als  
40 Orientierungsschichten für flüssigkristalline Materialien, als  
photovernetzbare Kleber, als Monomere zur Herstellung flüssig-  
kristalliner Netzwerke, als Basismaterial zur Herstellung von  
chiral dotierbaren polymerisierbaren Flüssigkristallsystemen, als  
polymerisierbare Matrixmonomere für polymer dispergierte Displays  
45 oder als Basismaterial für polymerisierbare, flüssigkristalline  
Materialien für optische Bauelemente, wie Polarisatoren, Ver-  
zögerungsplatten oder Linsen. Sie sind weiterhin Ausgangs-



materialien zur Herstellung flüssigkristallin geordneter Farbmittel.

Beispiele

5

Die Schmelztemperaturen wurden polarisationsmikroskopisch aufgenommen. Die Temperaturkontrolle erfolgte in einem Mettler Mikroskopheiztisch FP80/82.

10 Im folgenden bedeuten die Abkürzungen

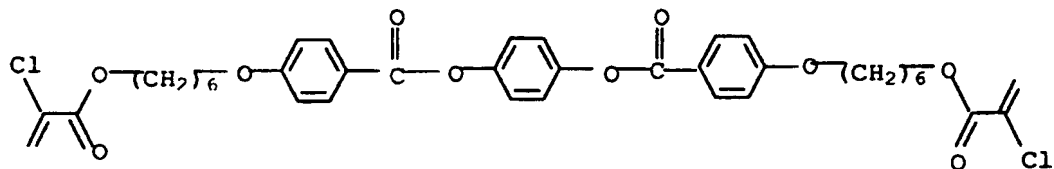
k kristalline Phase  
n nematische Phase  
i isotrope Phase

15

Beispiel 1

Herstellung von

20



25

a) Herstellung von 4-(ω-Hydroxyhexyloxy)-benzoesäureethylester

30

166 g (1 mol) 4-Hydroxybenzoesäureethylester werden in 400 ml DMF gelöst. Zu dieser Lösung werden 150 g Kaliumcarbonat, 6 g Kaliumjodid und 150 g 1-Chlor-6-hydroxyhexan gegeben, danach wird 5 h bei 80 bis 90°C gerührt. Der Fortgang der Reaktion wird dünnschichtchromatografisch verfolgt. Nach vollständigem Umsatz wird das Reaktionsgemisch in 2 l Wasser eingerührt, das ausgefallene Produkt abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Zur Reinigung wird aus ca. 2,5 l Cyclohexan umkristallisiert. Ausbeute: 201 g (75,5 % d.Th.)

35

b) Herstellung von 4-(ω-Hydroxyhexyloxy)-benzoesäure

40

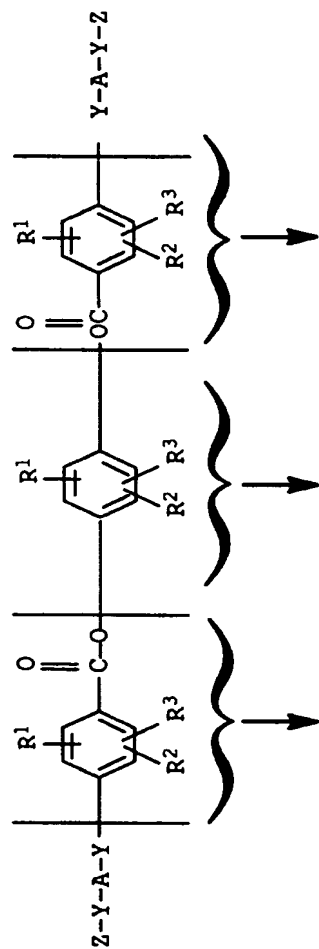
199 g (0,75 mol) 4-(ω-Hydroxyhexyloxy)-benzoesäureethylester und 56 g (1 mol) Kaliumhydroxid werden in 1 l Ethanol gelöst und 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Wasser gewa-

45

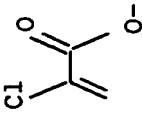
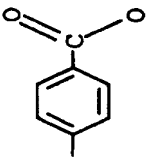
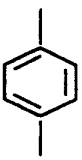
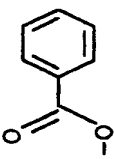
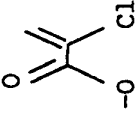
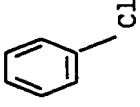
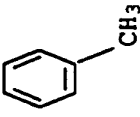
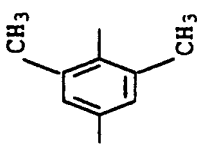
schen und getrocknet. Anschließend wird aus Toluol/Ethanol (4/1) umkristallisiert. Ausbeute: 165 g ( $\approx$  92 % d.Th.).

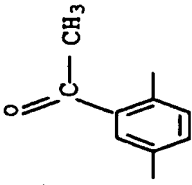
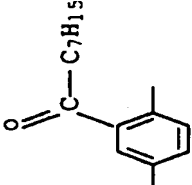
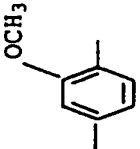
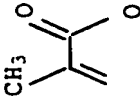
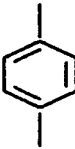
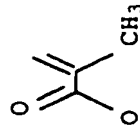
- 5 c) Herstellung von 4-( $\omega$ -Chloracryloxyhexyloxy)-benzoesäure
- 160 g (0,67 mol) 4-( $\omega$ -Hydroxyhexyloxy)-benzoesäure, 108 g (1,5 mol) Acrylsäure und 5 g Paratoluolsulfonsäure werden in 900 ml Toluol gelöst und bis zur Beendigung der Wasserabscheidung zum Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegeben, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit Wasser von Acrylsäure frei gewaschen, anschließend getrocknet, und aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 182 g ( $\approx$  92 % d.Th.).
- 15 d) Herstellung von 4-( $\omega$ -Chloracryloxyhexyloxy)-benzoesäurechlorid
- 180 g 4-( $\omega$ -Acryloxyhexyloxy)-benzoesäure werden in 700 ml Oxalylchlorid gelöst und mit 1 ml Dimethylformamid versetzt. Die Reaktionsmischung wird dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und danach zunächst unter Wasserstrahlvakuum und anschließend unter Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur eingengt. Ausbeute: 189 g.
- 25 e) Herstellung von Bis-1,4-[4'-(4''-Chloracryloxyhexoy)-benzoyloxy]-benzol
- In 100 ml Pyridin werden 11,4 g (0,1 mol) Hydrochinon gelöst. Bei Raumtempertur wird langsam eine Lösung von 72,2 g (0,21 mol) 4-( $\omega$ -Chloracryloxyhexoxy)-benzoesäurechlorid in 100 ml Toluol zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird die Reaktionsmischung auf 60°C erhitzt und bei dieser Temperatur 4 h gerührt. Der Fortgang der Reaktion wird dünnschichtchromatografisch verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wird wie üblich aufgearbeitet. Ausbeute: 54,1 g ( $\approx$  82 % d.Th.)
- Phasenverhalten: k 86 n 104 i

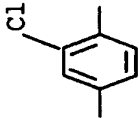
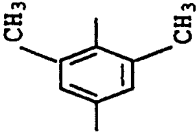
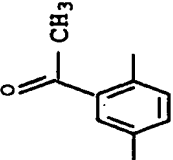
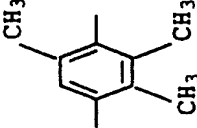
Analog Beispiel 1 wurden die Verbindungen der folgenden Beispiele hergestellt:

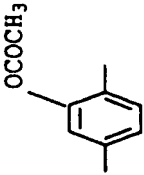
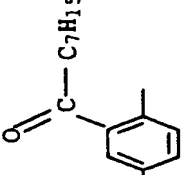
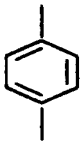
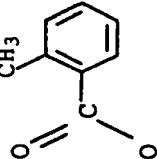
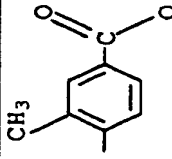
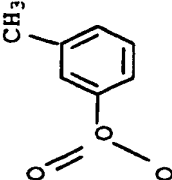


Bsp.	Z-Y	A-Y			Y-A	Y-Z
2		$(\text{CH}_2)_4\text{-O-}$			$\text{O}(\text{CH}_2)_4$	
3	"	$(\text{CH}_2)_3\text{-O-}$	"	"	$\text{O}-(\text{CH}_2)_3$	"
4	"	$(\text{CH}_2)_2\text{-O-}$	"	"	$\text{O}-(\text{CH}_2)_2$	"
5	"	$(\text{CH}_2)_8\text{-O-}$	"	"	$\text{O}-(\text{CH}_2)_8$	"

Bsp.	Z-Y	A-Y			Y-A	Y-Z
6		(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> O-				
7	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub>	"		"	"
8	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>40</sub> O-	"	"	-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	"
9	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>50</sub> O-	"	"	-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	"
10	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>110</sub> O-	"	"	-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub>	"
11	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>60</sub> O-	"		-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	"
12	"	"	"	"	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	"
13	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>60</sub> O-	"		O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	"

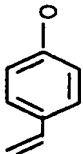
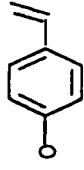
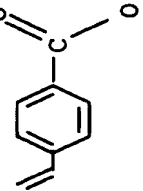
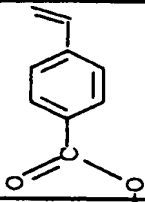
Bsp.	Z-Y	A-Y				Y-A	Y-Z
14	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> O-	"		"	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	"
15	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> O-	"		"	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	"
16	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> O-	"		"	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>	"
17		(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> O	"		"	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	
18	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> O-	"	"	"	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>	"

Bsp.	Z-Y	A-Y				Y-A	Y-Z
19	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O-	"		"	-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	"
20	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> O-	"		"	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>	"
21	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> O-	"		"	-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	"
22	"	"	"		"	"	"

Bsp.	Z-Y	A-Y				Y-A	Y-Z
23	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O-	"		"	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	"
24	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> O-	"		"	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	"
25	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O			"	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	"
26	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> O	"			-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	"

Bsp.	Z-Y	A-Y			Y-A	Y-Z
27	"	"			"	"
28		$(\text{CH}_2)_{6-10}$			"	"
29	"				"	"
30	"	$(\text{CH}_2)_{4-10}$			$-\text{O}(\text{CH}_2)_6$	"
31	"	$(\text{CH}_2)_{2-10}$	"	"	$\text{O}(\text{CH}_2)_8-$	"
32	"	$(\text{CH}_2)_{3-10}$	"	"	$\text{O}(\text{CH}_2)_{11}$	"
33	"	$(\text{CH}_2)_{2-10}$	"	"	$\text{O}(\text{CH}_2)_5$	"

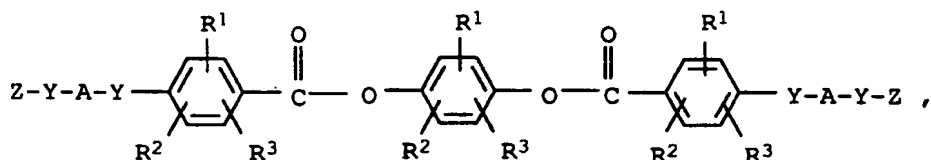


Bsp.	Z-Y	A-Y			Y-Z
34		(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> O-	"	"	
35	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O	"	"	"
36		(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> O-	"	"	
37	"	"	"	"	"

## Patentansprüche

1. Polymerisierbare, flüssigkristalline Verbindungen der allgemeinen Formel I

10



15

in der die Reste

- Z unabhängig voneinander eine polymerisierbare Gruppe der Struktur  $\text{CH}_2=\text{CCl}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$  oder Styryl,
- Y unabhängig voneinander eine direkte Bindung,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OCO}-$  oder  $-\text{S}-$ ,
- A unabhängig voneinander einen Spacer mit 5 bis 30 C-Atomen, in denen jedes dritte C-Atom durch O, S, NH, N(CH<sub>3</sub>) oder COO ersetzt sein kann und
- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxy-carbonyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Monoalkylaminocarbonyl, Formyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylcarbonyl, Fluor, Chlor, Brom, Cyan, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylcarbonyloxy, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylcarbonylamino, Hydroxy oder Nitro bedeuten.

2. Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen die Reste Y unabhängig voneinander eine direkte Bindung,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{COO}-$  oder  $-\text{OCO}-$  sind.
3. Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen die Reste A unabhängig voneinander gegebenenfalls durch Ethersauerstoff oder Estergruppen unterbrochenes C<sub>5</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylen sind, wobei die Sauerstoffatome oder Estergruppen in der Kette dritte C-Atome ersetzen können.

## 15

4. Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub> bis C<sub>15</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>15</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>- bis C<sub>15</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>15</sub>-Monoalkylaminocarbonyl, Formyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>15</sub>-Alkylcarbonyl, Fluor, Chlor, Brom, Cyan, C<sub>1</sub>- bis C<sub>15</sub>-Alkylcarbonyloxy, C<sub>1</sub>- bis C<sub>15</sub>-Alkylcarbonylamino, Hydroxy oder Nitro bedeuten.
5. Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen gemäß Anspruch 4, bei denen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, C<sub>8</sub> bis C<sub>15</sub>-Alkyl, Methoxy, Ethoxy, C<sub>8</sub>- bis C<sub>15</sub>-Alkoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, C<sub>8</sub>- bis C<sub>15</sub>-Alkoxycarbonyl, Formyl, Acetyl, C<sub>8</sub>- bis C<sub>15</sub>-Alkylcarbonyl, Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Acetoxy, Hydroxy oder Nitro sind.
6. Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen gemäß Anspruch 5, bei denen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl, Formyl, Acetyl, Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Acetoxy, Hydroxy oder Nitro sind.
7. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 bis 6 als Orientierungsschichten für flüssigkristalline Materialien, als photovernetzbare Kleber, als Monomere zur Herstellung flüssigkristalliner Polymere, als Basismaterial zur Herstellung von chiral dotierbaren polymerisierbaren Flüssigkristallsystemen, als polymerisierbare Matrixmonomere für polymer dispergierte Displays oder als Basismaterial für polymerisierbare, flüssigkristalline Materialien für optische Bauelemente.
8. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 bis 6 zur Herstellung cholesterisch flüssigkristallin geordneter Farbmittel.

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 95/00693

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C09K19/20 C09K19/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 397 263 (N.V.PHILIPS GLOEILAMPENFABRIEKEN) 14 November 1990 see page 2, line 47 - page 5, line 17 see page 6, line 13 - line 17 ---	1-8
X	EP,A,0 261 712 (N.V.PHILIPS GLOEILAMPENFABRIEKEN) 30 March 1988 see the whole document ---	1-8
X	DATABASE WPI Week 9408 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-062029 & JP,A,06 016 616 (CANON) , 25 January 1994 see abstract --- -/--	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*I\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 June 1995

Date of mailing of the international search report

12.06.95.

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Puetz, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No  
PCT/EP 95/00693

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 331 233 (N.V. PHILIPS GLOEILAMPENFABRIEKEN) 6 September 1989 see page 3, line 38 - line 41 ---	1-6
A	DE,A,42 26 994 (SIEMENS AG) 17 February 1994 see the whole document ---	1-7
A	WO,A,93 05436 (MERCK PATENT) 18 March 1993 see page 22, line 25 - page 23, line 30 -----	1-7

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/00693

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-397263	14-11-90	NL-A- 8901167 DE-D- 69015249 JP-A- 3021904 US-A- 5024850	03-12-90 02-02-95 30-01-91 18-06-91
EP-A-261712	30-03-88	JP-A- 63064029 US-A- 4892392	22-03-88 09-01-90
EP-A-331233	06-09-89	NL-A- 8802832 JP-A- 2006927 US-A- 4983479	18-09-89 11-01-90 08-01-91
DE-A-4226994	17-02-94	NONE	
WO-A-9305436	18-03-93	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internes Aktenzeichen  
PCT/EP 95/00693

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C09K19/20 C09K19/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 397 263 (N.V.PHILIPS GLOEILAMPENFABRIEKEN) 14.November 1990 siehe Seite 2, Zeile 47 - Seite 5, Zeile 17 siehe Seite 6, Zeile 13 - Zeile 17 ---	1-8
X	EP,A,0 261 712 (N.V.PHILIPS GLOEILAMPENFABRIEKEN) 30.März 1988 siehe das ganze Dokument ---	1-8
X	DATABASE WPI Week 9408 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-062029 & JP,A,06 016 616 (CANON) , 25.Januar 1994 siehe Zusammenfassung --- -/--	1-6



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2.Juni 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12.06.95

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Puetz, C

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internes Aktenzeichen  
PCT/EP 95/00693

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 331 233 (N.V. PHILIPS GLOEILAMPENFABRIKEN) 6.September 1989 siehe Seite 3, Zeile 38 - Zeile 41 ---	1-6
A	DE,A,42 26 994 (SIEMENS AG) 17.Februar 1994 siehe das ganze Dokument ---	1-7
A	WO,A,93 05436 (MERCK PATENT) 18.März 1993 siehe Seite 22, Zeile 25 - Seite 23, Zeile 30 -----	1-7



# INTERNATIONALLER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/00693

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-397263	14-11-90	NL-A- 8901167 DE-D- 69015249 JP-A- 3021904 US-A- 5024850	03-12-90 02-02-95 30-01-91 18-06-91
EP-A-261712	30-03-88	JP-A- 63064029 US-A- 4892392	22-03-88 09-01-90
EP-A-331233	06-09-89	NL-A- 8802832 JP-A- 2006927 US-A- 4983479	18-09-89 11-01-90 08-01-91
DE-A-4226994	17-02-94	KEINE	
WO-A-9305436	18-03-93	KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**